

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 T-399 の書類記号	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/02418	国際出願日 (日.月.年) 13.04.00	優先日 (日.月.年)
出願人(氏名又は名称) 帝人株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G64/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G64/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2000年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 9-104747, A (出光石油化学株式会社)、 22. 4月. 1997 (22. 04. 97)、第2頁左欄第2行- 第12行 (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 5-186583, A (帝人化成株式会社)、 27. 7月. 1993 (27. 07. 93)、第2頁左欄第2行- 第7行 (ファミリーなし)	1-21

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
10. 07. 00

国際調査報告の発送日
18.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09104747 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 04 . 97**

(51) Int. Cl **C08G 64/40**

(21) Application number: **07288133**

(22) Date of filing: **11 . 10 . 95**

(71) Applicant: **IDEMITSU PETROCHEM CO LTD**

(72) Inventor: **TANAKA HIROSHI
SAITO EIZO
HIRONAKA TAKANORI**

(54) PRODUCTION OF PURIFIED POLYCARBONATE SOLUTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively remove impurities, esp. impurities contained in supersaturation water, from a crude polycarbonate soln. to thereby obtain a purified polycarbonate soln. improved in quality.

SOLUTION: A purified polycarbonate soln. is produced by

washing a crude polycarbonate soln. obtd. by completing interfacial polycondensation. After the crude soln. is washed with water under stirring, the soln. contg. washing water is kept standing or is centrifuged to be separated into a watery phase and an org. phase contg. the polycarbonate. The org. phase is filtered through a filter having a pore size of 20-180 μ m at a flow rate of 60-1,000mm/min.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-104747

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 G 64/40識別記号
NPY

庁内整理番号

F I

C 0 8 G 64/40

NPY

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-288133

(22) 出願日 平成7年(1995)10月11日

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 田中 洋志

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72) 発明者 斉藤 栄蔵

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72) 発明者 弘中 孝典

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

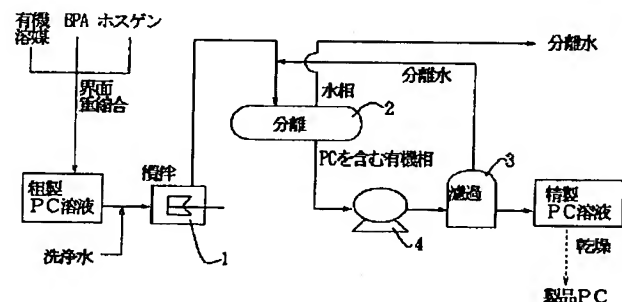
(74) 代理人 弁理士 久保田 藤郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 精製ポリカーボネート溶液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリカーボネート溶液中、特にその過飽和水分中に含まれる不純物が有効に除去され、品質の向上が図られた精製ポリカーボネート溶液を効率良く製造する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 界面重縮合法による重縮合反応が終了した粗製ポリカーボネート溶液を洗浄し、精製ポリカーボネート溶液を製造する方法において、界面重縮合法による重縮合反応が終了した粗製ポリカーボネート溶液を洗浄水により攪拌下に洗浄した後、洗浄水を含む粗製ポリカーボネート溶液を、静置分離又は遠心分離により、水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離し、次いで前記ポリカーボネートを含む有機相を、孔径20～180 μ mの濾過フィルターを用い、かつ濾過流速60～1000mm/minの条件にて濾過することを特徴とする精製ポリカーボネート溶液の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 界面重縮合法による重縮合反応が終了した粗製ポリカーボネート溶液を洗浄し、精製ポリカーボネート溶液を製造する方法において、界面重縮合法による重縮合反応が終了した粗製ポリカーボネート溶液を洗浄水により攪拌下に洗浄した後、洗浄水を含む粗製ポリカーボネート溶液を、静置分離又は遠心分離により、水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離し、次いで前記ポリカーボネートを含む有機相を、孔径20～180 μ mの濾過フィルターを用い、かつ濾過流速60～1000mm/minの条件にて濾過することを特徴とする精製ポリカーボネート溶液の製造方法。

【請求項2】 洗浄水が、水、アルカリ性水、酸性水のいずれか又はいずれかの2種若しくは3種の組み合わせである請求項1記載の方法。

【請求項3】 攪拌下の洗浄を、攪拌動力0.1(KW/[m³/hr])以上にて行なう請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は精製ポリカーボネート溶液の製造方法に関し、不純物が有効に除去され、品質の向上が図られた精製ポリカーボネート溶液を効率良く製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、ポリカーボネートの製造方法として、塩化メチレンを溶剤として使用した界面重縮合法（いわゆるホスゲン法）による製造方法が広く実施されている。この方法では、重縮合反応終了後、不純物を多く含むポリマー溶液（粗製ポリカーボネート溶液）が得られるため、多くの工程による様々な洗浄方法が検討されている。通常では、その粗製ポリカーボネート溶液を、アルカリ性水、酸性水、純水等によって洗浄し、さらに遠心分離、静置分離等にて洗浄水を分離除去し、精製ポリカーボネート溶液を得ているが、精製ポリカーボネート溶液中の過飽和水分を完全に除去することはできなかった。

【0003】このポリカーボネート溶液中に含まれる過飽和水分には、ポリカーボネートの物性上悪影響を及ぼす不純物が多く含まれており、洗浄水分離後のポリカーボネート溶液中の過飽和水分量を除去し、飽和水分量まで低下させることは、ポリカーボネートの品質を向上させることになる。

【0004】ポリカーボネート溶液と洗浄水との混合液の分離には、遠心分離機等を用いた分離が有効であるが、設備コストの面から静置分離が採用される場合も多い。しかしながら、いずれの分離においても、ポリカーボネート溶液中の過飽和水分は完全には除去することができず、ひいてはポリカーボネートの物性上悪影響を及ぼす不純物を完全に除去することはできなかった。

【0005】このようなポリカーボネート溶液中に含ま

れる不純物を除去する方法として、ホスゲン法によって得たポリカーボネートを含む反応液を、第1の濾材層を通過させることにより巨大水滴とし、次いで疎水性濾材からなる第2の濾材層と接触させ、ポリカーボネート溶液のみを通過させることによって、水相除去を行なう方法が提案されている（特公昭59-22733号公報）。この方法によれば、有機相中に含まれる水溶性不純物を除去しうるものの、濾材層孔径が小さく、通液可能性が少ないため、設備が大きくなってしまふという欠点がある。

【0006】また、ホスゲン法によって得たポリカーボネートを含む反応液より水相を除去した後、有機溶剤からポリカーボネートを単離するポリカーボネートの製造法において、ポリテトラフルオロエチレン製濾材層に、ポリカーボネート、水、有機溶剤および不純物からなる上記反応液を通過させた後、上記の水相除去を行う方法が提案されている（特公昭59-29603号公報）。しかしながら、この方法の場合には、反応液を静置分離等することなく、直接濾材層を通過させているため、濾過に時間がかかるという問題がある。また、前記方法と同様に、この方法の場合、濾材層孔径が小さく、通液可能性が少ないため、設備が大きくなるという欠点がある。さらに、有機相及び水相混合物の濾過であるため、有機相中の過飽和水分の除去が不充分で、不純物の除去が充分でない等の欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した如き従来の欠点を解消し、ポリカーボネート溶液中、特にその過飽和水分中に含まれる不純物が有効に除去され、品質の向上が図られた精製ポリカーボネート溶液を効率良く製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、界面重縮合法による重縮合反応が終了した粗製ポリカーボネート溶液を洗浄し、精製ポリカーボネート溶液を製造する方法において、界面重縮合法による重縮合反応が終了した粗製ポリカーボネート溶液を洗浄水により攪拌下に洗浄した後、洗浄水を含む粗製ポリカーボネート溶液を、静置分離又は遠心分離により、水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離し、次いで前記ポリカーボネートを含む有機相を、孔径20～180 μ mの濾過フィルターを用い、かつ濾過流速60～1000mm/minの条件にて濾過することを特徴とする精製ポリカーボネート溶液の製造方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の方法を、図面を参照しつつ説明する。図1は、本発明の方法のフローシートである。

【0010】本発明の方法において使用される粗製ポリ

カーボネート溶液は、界面重縮合法（ホスゲン法）による重縮合反応によって得られるものであり、溶媒として実質的に水に不溶な有機溶媒に溶解された状態のものである。このような粗製ポリカーボネート溶液は、例えばビスフェノールAの水溶液に溶媒として塩化メチレンを加え、攪拌しながらホスゲンを吹き込むことにより、重縮合反応を進行させ、完結させることによって得ることができる。この重縮合反応の条件は常法に従って行なえば良い。

【0011】本発明の方法において使用されるポリカーボネートとしては、ビスフェノールAを主体として製造された通常型のポリカーボネートの他、分岐型のポリカーボネート、臭素や塩素を含むハロゲン型のポリカーボネート、その他モノマーを使用した共重合型ポリカーボネート等の特殊ポリカーボネートでも良い。また、溶媒として、実質的に水に不溶な有機溶媒が用いられる。具体的には例えば、塩化メチレン、クロロエタン等の塩素系炭化水素、クロロベンゼン等の芳香族系の溶媒を、単独で、或いは混合溶媒として使用することができる。

【0012】製造されるポリカーボネートの分子量としては、溶液として取り扱えるものであれば特に制限はないが、通常は粘度平均分子量 $M_v = 1000 \sim 100,000$ （-）、好ましくは $M_v = 2000 \sim 50,000$ （-）である。

【0013】上記ポリカーボネート溶液の濃度としては、通常、30重量%以下、好ましくは25重量%以下である。30重量%を超えると、溶液の粘度が高過ぎるため好ましくない。但し、加圧・加熱して、相対的に粘度を低下させる場合は、この限りではない。

【0014】重縮合反応終了時の粗製ポリカーボネート溶液には、ポリカーボネートと水と有機溶媒の他に、通常、未反応のモノマー類としてのフェノール類（例えば、ビスフェノールAやパラターシャリーブチルフェノールなど）、強アルカリとしての水酸化ナトリウム、触媒として使用される第三級又は第四級アンモニウム塩（例えば、トリエチルアミン）、重合による副生成物の塩類（例えば、塩化ナトリウム）等の不純物が含まれている。

【0015】これらの不純物を除去するため、洗浄水による洗浄が行なわれ、一般に、未反応モノマーの除去には、水又はアルカリ性水が、触媒及びアルカリの除去には酸性水が、塩類及びアルカリの除去には純水が、それぞれ用いられている。

【0016】本発明の方法においては、上記の如き界面重縮合法による重縮合反応が終了した粗製ポリカーボネート溶液を、まず洗浄水により攪拌下に洗浄する。ここで洗浄水による洗浄は、界面重縮合法に使用した原料に応じて、洗浄水を選択し得る。従って、水アルカリ性水、酸性水のいずれか又はいずれか2種類の洗浄水を使用した洗浄工程の組み合わせ、若しくは3種類の洗浄水

を使用した洗浄工程の組み合わせの場合があるが、本発明の方法は、いずれの場合にも適用可能である。

【0017】洗浄の目的により選択した洗浄液を粗製ポリカーボネート溶液に添加混合し、攪拌下に洗浄する場合、攪拌動力 $P_v = 0.1$ (KW/[m³/hr])以上、好ましくは $0.5 \sim 2$ (KW/[m³/hr])にて行なう。ここで攪拌動力 P_v が 0.1 (KW/[m³/hr])未満であると、所定の洗浄効果が得られないため好ましくない。なお、粗製ポリカーボネート溶液と水の相は、順相で実施する。

【0018】上記混合溶液中の水の容積量としては、 $1 \sim 50$ vol%、好ましくは $5 \sim 40$ vol%である。水の容積量が1 vol%未満では、粗製ポリカーボネート溶液に対し、洗浄水が少なく、洗浄の効果が表れない。また、水の容積量が50 vol%を超えると、一般に順相に保持することが困難となる。一般には、最初に少量の洗浄液を添加し、順相としておき、更に洗浄水を添加する方法が、水相比を高く取りやすい。

【0019】また、粗製ポリカーボネート溶液と洗浄水とを攪拌する機器（図1における攪拌混合機1）としては、液-液の攪拌混合に使用される如何なる機器も使用可能であるが、設備コストの点で、通常の攪拌槽以外に、インラインミキサー、スタティックミキサー、オリフィス等が好適である。

【0020】次に、第一段階の分離として、上記の如く攪拌混合機1で攪拌混合された粗製ポリカーボネート溶液と洗浄水との混合物（洗浄水を含む粗製ポリカーボネート溶液）を、静置分離又は遠心分離により、水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離する。図1中、符号2が静置分離槽又は遠心分離機を示している。

【0021】上記第一段階の分離（静置分離又は遠心分離）で分離された、ポリカーボネートを含む有機相中には、分離しきれない微量の水分が存在する。なお、粗製ポリカーボネート溶液と洗浄水との完全分離（つまり、飽和水分量までの分離）は、静置分離槽では静置時間を長くすることにより、また、遠心分離機においては回転数の増加等により対応可能であるが、機器性能及び設備コスト等の問題から、実際上は採用は不可能である。

【0022】このため、第二段階の分離として、このポリカーボネートを含む有機相を、特定の濾過フィルターを用い、特定の濾過流速にて濾過することにより、微量水分（ポリカーボネートを含む有機相中にある過飽和水分）を除去する。図1中、符号3が濾過フィルターである。

【0023】ここで濾過フィルター1の材質としては特に制限はないが、通常、ポリエチレン、ポリプロピレン、珪藻土、濾紙及びポリテトラフルオロエチレンよりなる群から選ばれたものが用いられ、特にポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。また、濾過フィルター1の孔径は $20 \sim 180 \mu m$ 、好ましくは $50 \sim 100 \mu m$ である。

【0024】ここで濾過フィルター1としては、ラインフィルターが用いられる。また、濾過流速は60～1000mm/min、好ましくは300～800mm/minとすることが必要である。濾過流速が60mm/minより遅いと、フィルター1本当たりの通流量が増え、設備が大きくなる。一方、濾過流速が1000mm/minより速いと、不純物の除去効率が低下する。上記の如き濾過流速を確保するために、必要に応じて、ポンプ4などを用いると良い。

【0025】以上の操作により、精製ポリカーボネート溶液中の水分量は飽和分に達し、かつ、不純物の少ない清澄な精製ポリカーボネート溶液が得られる。なお、濾過フィルター通過時に排出される分離水は、静置分離槽又は、遠心分離機2の入口へリサイクルすることにより、有効利用が可能である。

【0026】以上の如くして、目的とする精製ポリカーボネート溶液を得ることができる。この精製ポリカーボネート溶液を常法に従い、蒸発濃縮乾燥させることにより、有機溶媒（塩化メチレンなど）を除去すると、ポリカーボネートが得られる。すなわち、この精製ポリカーボネート溶液から、有機溶媒を除去することにより、いわゆるエンジニアリングプラスチックとして有用なポリカーボネートを得ることができる。なお、蒸発濃縮乾燥させるのではなく、ポリカーボネートを溶かさず、使用した有機溶媒を溶かす有機溶媒（例えば、アセトンなど）を用いることにより、ポリカーボネートを沈澱させて、これを単離することもできる。

【0027】

【実施例】次に、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明の範囲はこれによって制限されるものではない。

【0028】実施例1

(1) 粗製ポリカーボネート溶液の製造

塩化メチレン、ビスフェノールA及びホスゲンを用いた界面重縮合法によって、ポリカーボネートの合成反応を実施し、最終のポリカーボネートエマルジョンを遠心分離することで、ビスフェノールAを31 (wt-ppm)、トリエチルアミンを45 (wt-ppm) 等を含む粗製ポリカーボネート溶液（ポリカーボネート粘度平均分子量 $M_v = 26500$ 、濃度25.0wt%）を得た。

【0029】(2) 洗浄

この溶液をアルカリ性水で洗浄するために、pH=12.5に調整したカセイソーダ溶液を用い、かつ粗製ポリカーボネート溶液相が80vol%、水相が20vol%となるように、各々200 (リットル/hr)、50 (リットル/hr) の供給速度で、攪拌混合機1としてのパイプラインホモミキサー（特殊機化工業（株）製）に供給し、攪拌強度として0.6 (KW[m³/hr]) の条件にて攪拌下に洗浄した。

【0030】(3) 第一段階の分離（遠心分離）

次に、上記の如く攪拌混合機1で攪拌混合された粗製ポリカーボネート溶液と洗浄水との混合物（洗浄水を含む粗製ポリカーボネート溶液）を、遠心分離機（日立製作所製ウルトレックスUEM90型）を用いて、水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離したところ、ポリカーボネートを含む有機相中の水分量は3500 (wt-ppm) であった。

【0031】(4) 第二段階の分離（濾過フィルターによる濾過）

さらに、遠心分離後のポリカーボネートを含む有機相を、3 (リットル/min) の供給速度で孔径20 μ mの濾過フィルター3（ポリプロピレン製）に通液し、第1表に示す濾過流速にて濾過し、精製ポリカーボネート溶液を得た。この精製ポリカーボネート溶液中の水分量を測定したところ、2200 (wt-ppm) であった。このときの精製ポリカーボネート溶液温度における塩化メチレンの飽和水分量は2170 (wt-ppm) であり、精製ポリカーボネート溶液中の過飽和水分量が除去できていることを確認した。また、残留ビスフェノールA量等についても測定した結果、残留ビスフェノールA量が十分に低減できていることを確認した。これらの結果を第1表に示す。

【0032】実施例2

実施例1において、アルカリ性水による洗浄後濾過を行なった粗製ポリカーボネート溶液中のトリエチルアミン量を測定したところ、32 (wt-ppm) であり、この溶液を更に酸洗浄を実施することとした。洗浄水には、塩酸でpH=2に調整した酸性水を使用した。洗浄後のポリマー溶液を静置分離槽で水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離したところ、ポリカーボネートを含む有機相中の水分量は4000 (wt-ppm) であった。静置分離後のポリカーボネートを含む有機相を、3 (リットル/min) の供給速度で孔径20 μ mの濾過フィルター3（ポリプロピレン製）に通液し、第1表に示す濾過流速にて濾過し、精製ポリカーボネート溶液を得た。この精製ポリカーボネート溶液中の水分量を測定したところ、2200 (wt-ppm) であり、精製ポリカーボネート溶液中の過飽和水分量が除去できていることを確認した。また、残留ビスフェノールA量等についても測定した結果、残留ビスフェノールA量が十分に低減できていることを確認した。これらの結果を第1表に示す。

【0033】実施例3

実施例2において、酸洗浄後濾過を行なった粗製ポリカーボネート溶液中のNa量とFe量を測定したところ、それぞれ1 (wt-ppm)、0.8 (wt-ppm) であり、この粗製ポリカーボネート溶液に対し、更に純水による洗浄を実施することとした。純水による洗浄後のポリマー溶液を静置分離槽で水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離したところ、ポリカーボネートを含む有機相中の水分量は3500 (wt-ppm) であった。静置分離

後のポリカーボネートを含む有機相を、3 (リットル/min) の供給速度で孔径 $20\mu\text{m}$ の濾過フィルター3 (ポリプロピレン製) に通液し、第1表に示す濾過流速にて濾過し、精製ポリカーボネート溶液を得た。この精製ポリカーボネート溶液中の水分量を測定したところ、2200 (wt-ppm) であり、精製ポリカーボネート溶液中の過飽和水分量が除去できていることを確認した。また、残留ビスフェノールA量等についても測定した結果、残留ビスフェノールA量が十分に低減できていることを確認した。これらの結果を第1表に示す。さらに、残留Na量と残留Fe量とを測定した結果、残留Na量と残留Fe量が共に十分に除去できていることを確認した。

【0034】実施例4、5及び比較例1

実施例1において、濾過フィルターの孔径を第1表に示したサイズのものにしたこと以外は、実施例1と同様にして行ない、同様に評価した。結果を第1表に示す。

【0035】実施例6及び比較例2

*

第1表

	洗浄方法	第一段階の分離方法	第一段階分離後の水分量 (wt-ppm)	第二段階の分離条件		第二段階分離後の水分量 (wt-ppm)	精製ポリカーボネート溶液中の不純物 (wt-ppm)			
				濾過流速 (ml/min)	濾過孔径 (μm)		ビスフェノールA	トリフェノール	ナトリウム	鉄
実施例1	アルカリ洗のみ	遠心分離	3500	540	20	2200	2.0	32.0	1.0	0.8
実施例2	アルカリ洗+酸洗	静置分離	4000	540	20	2200	2.0	0.1 >	1.0	0.8
実施例3	アルカリ洗+酸洗+水洗	静置分離	3500	540	20	2200	2.0	0.1 >	0.04	0.01 >
実施例4	アルカリ洗のみ	遠心分離	3500	540	90	2400	3.0	32.0	1.0	0.8
実施例5	アルカリ洗のみ	遠心分離	3500	540	150	2600	5.0	32.0	1.0	0.8
比較例1	アルカリ洗のみ	遠心分離	3500	540	200	3000	15.0	32.0	1.0	0.8
実施例6	アルカリ洗のみ	遠心分離	3500	900	20	2400	3.0	32.0	1.0	0.8
比較例2	アルカリ洗のみ	遠心分離	3500	1200	20	2800	10.0	32.0	1.0	0.8
実施例7	アルカリ洗+酸洗	静置分離	4000	540	90	2400	2.0	0.1 >	1.0	0.8
実施例8	アルカリ洗+酸洗	静置分離	4000	540	150	2500	2.0	0.1 >	1.0	0.8
実施例9	アルカリ洗+酸洗+水洗	静置分離	3500	540	90	2200	2.0	0.1 >	0.06	0.01
実施例10	アルカリ洗+酸洗+水洗	静置分離	3500	540	150	2400	2.0	0.1 >	0.08	0.1
比較例3	アルカリ洗のみ	遠心分離	3500	—	—	—	30.0	45.0	1.0	0.8

【0040】

【発明の効果】本発明の方法によれば、ポリカーボネート溶液中、特にその過飽和水分中に含まれる不純物が有効に除去され、品質の向上が図られた精製ポリカーボネート溶液を効率良く製造することができる。

【0041】すなわち、本発明の方法によれば、粗製ポリカーボネート溶液を洗浄水により攪拌下に洗浄した後、洗浄水を含む粗製ポリカーボネート溶液を、静置分離又は遠心分離し、次いで分離されたポリカーボネートを含む有機相を特定の濾過フィルターを用い、かつ、特定の濾過流速にて濾過することにより、有機相中の過飽和水分を除去し、その結果、過飽和水分中の不純物を有効に除去することができる。

* 実施例1において、濾過流速を第1表に示したようにしたこと以外は、実施例1と同様にして行ない、同様に評価した。結果を第1表に示す。

【0036】実施例7、8

実施例2において、濾過フィルターの孔径を第1表に示したサイズのものにしたこと以外は、実施例2と同様にして行ない、同様に評価した。結果を第1表に示す。

【0037】実施例9、10

実施例3において、濾過フィルターの孔径を第1表に示したサイズのものにしたこと以外は、実施例3と同様にして行ない、同様に評価した。結果を第1表に示す。

【0038】比較例3

実施例1において、濾過フィルターを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして行ない、同様に評価した。結果を第1表に示す。

【0039】

【表1】

※【0042】また、本発明の方法によれば、特定の濾過フィルターを用いているため、従来に比し、格段に速い濾過速度で濾過することができる。さらに、本発明の方法は、比較的簡単な装置により実施することができるため、設備コストを削減することができるという実益もある。

【0043】従って、本発明の方法によれば、最終的にはポリカーボネート中の不純物が除去され、品質の向上が図られたポリカーボネートを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の方法のフローシートである。

【符号の説明】

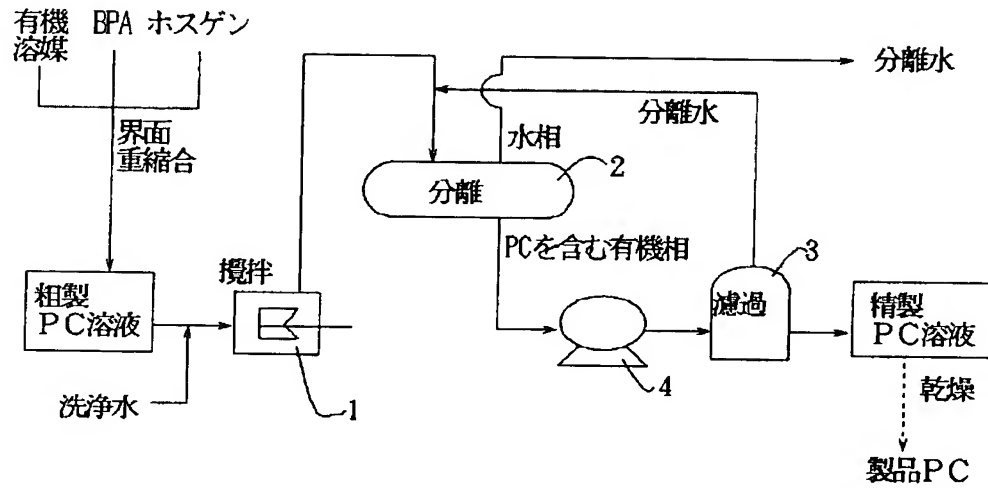
※50 1 攪拌混合機

- 2 静置分離槽又は遠心分離機
3 濾過フィルター

* 4 ポンプ

*

【図1】



(54) METHOD FOR PURIFYING SOLUTION OF POLYCARBONATE IN ORGANIC SOLVENT

(11) 5-186583 (A) (43) 27.7.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-3905 (22) 13.1.1992
 (71) TEIJIN CHEM LTD (72) SHINJI KIKUMOTO(3)
 (51) Int. Cl⁵. C08G64/40, C08J3/00//C08L69/00

PURPOSE: To purify a dope effectively and economically in order to obtain a polycarbonate having a stable and high quality from a soln. thereof in an org. solvent.

CONSTITUTION: A soln. of a polycarbonate in an org. solvent is purified by reducing the water content of the soln. which is turbid because of water dispersed therein and contg. water-sol. impurities to a value lower than the solubility of water in the solvent to thereby make the soln. clear and filtering the soln. in a clear state.

(54) PRODUCTION OF POLYETHER POLYOL

(11) 5-186584 (A) (43) 27.7.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-338622 (22) 20.12.1991
 (71) ASAHI DENKA KOGYO K.K. (72) YUKICHI YAMASHITA(5)
 (51) Int. Cl⁵. C08G65/28, C08G18/65//C08G101/00

PURPOSE: To produce a polyether polyol which enables the preparation of a rigid polyurethane foam with a markedly decreased amt. used of a chlorofluorocarbon blowing agent.

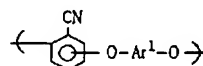
CONSTITUTION: An initiator component having a mean functionality of 4.0-6.0 and comprising a mixture of a sugar alcohol having at least 4 hydroxyl groups in the molecule with a polyether polyol having 3 hydroxyl groups in the molecule and a hydroxyl value of at least 600mgKOH/g is allowed to undergo addition reaction with an alkylene oxide component comprising 2-50wt.% ethylene oxide and 98-50wt.% propylene oxide. The resulting polyether polyol is used as the major part of a polyol component which is reacted with a polyisocyanate to prepare a rigid polyurethane foam with a markedly decreased amt. used of a chlorofluorocarbon blowing agent.

(54) BROMINATED AROMATIC POLYETHER, ITS PRODUCTION, FILM PREPARED FROM IT, PRODUCTION OF THE FILM, AND FLAME RETARDANT

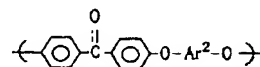
(11) 5-186586 (A) (43) 27.7.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-20692 (22) 10.1.1992
 (71) IDEMITSU KOSAN CO LTD (72) SHIGERU MATSUO(1)
 (51) Int. Cl⁵. C08G65/48, C08J5/18//C08L71/12

PURPOSE: To provide the title polyether having improved slubilty, heat resistance, and flame retardance by brominating a specific arom. polyether.

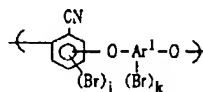
CONSTITUTION: An arom. polyether which comprises structural units (A) of formula I (wherein Ar¹ is an arom. group) alone or together with structural units (B) of formula II (wherein Ar² is Ar¹) and has a degree of polymn. of unit A of at least 2 and a molar fraction of B/(A+B) of 0-0.9 (and which may be a cyclic polymer wherein rings are formed by two or more units A or may be a polymer contg. the cyclic polymer) is brought into contact with a liq. and/or gaseous bromine to effect bromination, thus giving the title polyether which comprises structural units of formula III (wherein j is 0-4, and k is 0 or higher provided that j and k are not simultaneously 0) alone or together with structural units of formula IV (wherein e and f are each j, and g is k provided that e, f, and g are not simultaneously 0) and has a bromine content of 10wt.% or higher.



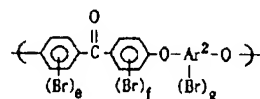
I



II



III



IV

(5
(1
(2
(7
(5P
C

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-186583

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/40	NPY	8933-4 J		
C 0 8 J 3/00	CFD	9268-4 F		
// C 0 8 L 69:00				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-3905	(71)出願人	000215888 帝人化成株式会社 東京都港区西新橋1丁目6番21号
(22)出願日	平成4年(1992)1月13日	(72)発明者	菊元 伸二 東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内
		(72)発明者	郡山 裕一 東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内
		(72)発明者	乗松 孝光 東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内
		(74)代理人	弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリカーボネートの有機溶媒溶液の精製方法

(57)【要約】

【目的】 ポリカーボネートの有機溶媒溶液から安定した高品質のポリカーボネートを安価に得るために、ドーブを効率よく且つ経済的に精製することのできる方法を提供する。

【構成】 水溶性不純物を含有した水分が分散して白濁しているポリカーボネートの有機溶媒溶液中の水分量を有機溶媒の飽和溶解度以下の量にして該有機溶媒溶液を透明にした後、該有機溶媒溶液を透明状態で濾過することを特徴とするポリカーボネートの有機溶媒溶液の精製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性不純物を含有した水分が分散して白濁しているポリカーボネートの有機溶媒溶液中の水分量を有機溶媒の飽和溶解度以下の量にして該有機溶媒溶液を透明にした後、該有機溶媒溶液を透明状態で濾過することを特徴とするポリカーボネートの有機溶媒溶液の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリカーボネートの有機溶媒溶液の精製方法に関する。更に詳しくは、ポリカーボネートの有機溶媒溶液から水溶性不純物を除去して耐熱性の優れたポリカーボネートを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ホスゲン法によるポリカーボネートの製造法では、反応終了時に得られるポリカーボネートの有機溶媒溶液（以下ドープという）は不純物を含有する水分が分散した状態で得られる。この不純物を含有する水分をできるだけ分離除去するために、イオン交換水をドープに混合し、混合液を濾過し、遠心分離機により分離する方法（特公昭46-41622号公報、特公昭59-29603号公報、特開昭55-104316号公報、特開昭64-24829号公報等）が提案されている。

【0003】 しかしながら、かかる方法では、ポリカーボネートの性状、ドープ濃度、ドープ中の塩類、モノマー濃度等により、更には濾材によってもその精製の度合いが大きく変動し、分離に非常に長時間を要し、また遠心分離機を用いても上述の影響を受け水分の分離に限界があり、しかも多大のエネルギーを要する等の問題がある。このように再現性が乏しいため、品質の安定した精製ドープを得るには、多くの設備、エネルギー、場所等を必要とする欠点がある。このように現状においては、ドープを効率よく且つ経済的に精製し、安定した品質の*

*ポリカーボネートを得る精製方法はない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来技術の欠点を改善し、ドープから安定した高品質のポリカーボネートを安価に得るために、ドープを効率よく且つ経済的に精製することのできる方法を提供することを目的とする。

【0005】 本発明者は、上記目的を達成せんとしてドープの精製法について鋭意検討した結果、水溶性不純物を含有する水分が分散して白濁しているドープ中の水分量を有機溶媒の飽和溶解度以下の量にして透明にし、このドープを透明状態で濾過すれば、水溶性不純物を充分に除去し得ることを見出し、本発明を完成させた。即ち本発明は、従来の如くドープ中の水を除去することにより、水と一緒に水溶性不純物を除去するものではなく、ドープ中に分散している水の量を有機溶媒の飽和溶解度以下の量にしてドープを透明にすることにより、水をドープ中に溶解させると共に水溶性不純物をドープ中に遊離させ、この状態でドープを濾過することにより水溶性不純物を除去精製するものである。

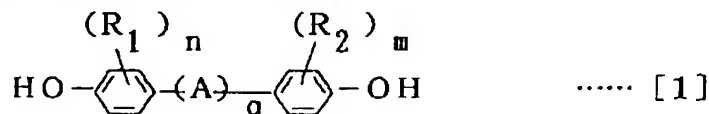
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、水溶性不純物を含有した水分が分散して白濁しているポリカーボネートの有機溶媒溶液中の水分量を有機溶媒の飽和溶解度以下の量にして該有機溶媒溶液を透明にした後、該有機溶媒溶液を透明状態で濾過することを特徴とするポリカーボネートの有機溶媒溶液の精製方法である。

【0007】 本発明でいうポリカーボネートは、有機溶媒の存在下で二価フェノールとホスゲン、クロロホルム等の如きカーボネート前駆体とを常法により反応させて得られるものであり、ここで用いる二価フェノールは下記式で示される。

【0008】

【化1】



【0009】 [式中、R₁及びR₂は一価の炭化水素基（アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基等）、一価の炭化水素オキシ基（アルコキシ基、アリールオキシ基等）及びハロゲン原子から選ばれる一価の基、Aは二価の炭化水素基（アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、シクロアルキリデン基及びこれらのハロゲン置換又はアリール置換されたもの等）、-S-、-O-、-CO-、-SO-及び-SO₂-から選ばれる二価の基、n及びmは0～4から選ばれる整数、qは0又は1である。]

【0010】 かかる二価フェノールを下記に例示する

が、これに限定されるものではない。2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン〔通称ビスフェノールA〕、2, 2-ビス（3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフロプロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ナフチルメタン、1-フェニル-2, 2-ビス（4-

ーヒドロキシフェニル) エタン、1, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン等のビス (ヒドロキシフェニル) アルカン類、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン等のビス (ヒドロキシフェニル) シクロアルカン類、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エーテル等のビス (ヒドロキシフェニル) エーテル類、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) スルフィド等のビス (ヒドロキシフェニル) スルフィド類、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド等のビス (ヒドロキシフェニル) スルホキシド類、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン等のビス (ヒドロキシフェニル) スルホン類、その他ジヒドロキシフェニル類、ヒドロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノン等のジヒドロキシアリール類、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン類等があげられ、これらは単独で又は二種以上併用して用いられる。

【0011】有機溶媒としては、常温で水と二相に分離し、ポリカーボネートを十分に溶解し、且つ水溶性不純物を溶解しない溶媒であればよく、例えば塩化メチレン、クロルベンゼン等ハロゲン化合物が好ましく用いられる。特に塩化メチレンが好ましく用いられる。

【0012】上記二価フェノール、カーボネート前駆体及び有機溶媒からポリカーボネートを製造するには、任意の方法が採用され、公知の方法で製造される。得られるポリカーボネートはホモポリマー、分岐ポリマー又はポリエステルカーボネートでもよく、またこれらポリマーの混合物でもよい。分子量としては、ドープ状態になるものであれば特に制限はなく、通常粘度平均分子量として14000~50000ぐらいのものが用いられる。

【0013】ポリカーボネートを製造するに当っては、分子量調節剤や触媒を用いることができる。分子量調節剤として下記に例示するが、これらに限定されるものではない。p-n-ニルフェノール、p-tert-ブチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-シクロヘキシルフェノール、m-シクロヘキシルフェノール等のシクロアルキルフェノール類、p-フェニルフェノール、o-フェニルフェノール等のアリールフェノール類、クミルフェノール類、ナフチルフェノール類、ジクミルフェノール類、クロマン類等があげられる。

【0014】水溶性不純物を含有する水分が分散して白濁しているドープを透明にするには、有機溶媒中の水の量を飽和溶解量以下にして分散水をなくせば透明ドープが得られる。透明ドープにする方法としては、下記の方

法があり、何れの方法も本発明に用いられる。

【0015】(1) 加熱して溶媒に同伴させて水分を除去して透明ドープとし、濾過精製する方法。

(2) シリカゲルやモレキュラーシーブの如き脱水剤(乾燥剤)を用いて透明ドープとし、濾過精製する方法。

(3) ドープ中への水分の溶解度を上げて透明ドープとする。(3-1) 水、有機溶媒の両方に溶解し、無機塩(水溶性不純物)を溶解しない第三の有機溶媒を加えて透明ドープとなし、濾過精製する方法。(3-2) ドープの温度を上げ、ドープ中への水分の溶解度を上げて透明となし、濾過精製する方法。

【0016】これら方法について説明すると、

(1) の溶媒に水分を同伴させてドープを透明にするには、例えばジャケット等の加熱装置付き攪拌槽、ニーダー、遠心薄膜濃縮機等の装置を用いて常圧、加圧、減圧下の何れかの条件下で、溶媒の沸騰温度以上でドープが透明になるまで溶媒に同伴させて水分を留出させる。塩化メチレンを用いた場合は、40~60℃が好ましい。装置から出るドープの透明さの判断は濁度、屈折率、透過光等の測定又は目視により行なうことができる。得られる透明ドープを透明状態で濾過するときの濾過温度は、用いる有機溶媒にもよるが、塩化メチレンを用いた場合は40~60℃が好ましい。透明ドープを濾過して得られたドープ中のNaイオンをイオンクロマトグラフィーにて分析すると検出されず、射出成形した見本板にもヤケは見られない。しかるに、同じドープを冷却して白濁してから濾過した場合のドープからはNaイオンが検出され、見本板にもヤケは見られる。これらのことから透明状態でドープを濾過すれば、水溶性不純物は遊離固化し、殆どドープ中には溶解せず、濾別されるものと思われる。従って濾過前に白濁した場合は、ドープ中に溶解していた水分が微小な遊離水分となり固化した水溶性不純物を再び溶解するため、濾過の効果が無いものと思われる。

【0017】(2) の脱水剤を用いて透明ドープにする場合、例えばシリカゲルを詰めたカラムにポンプを用い、白濁ドープを下から上に通し透明ドープとなし、このドープを透明状態で濾過するため脱水処理時の温度又はそれ以上の温度で濾過し、精製する。精製ドープからはNaイオンは検出されない。

【0018】(3-1) 水、有機溶媒の両方に溶解し、無機塩を溶解しない第三の有機溶媒を白濁ドープへ加えて透明ドープにする場合、第三の有機溶媒として例えばアセトン、メチルアセトン等のケトン類、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコール等の多価アルコール等があげられる。添加量はポリカーボネートの沈澱を生じないで透明になる量である。温度は室温又はそれ以上の温度で当然透明状態で濾過できる濾過条件を

選ぶ。

【0019】(3-2) 白濁しているドープの温度を上げてドープ中への水分の溶解度を上げて透明にする場合、この方法では上層に水相が存在していてもドープ相が透明になれば濾過精製できる。即ちオートクレーブ(窓付き)により90℃(約5kg/cm²の内圧)で約30分加熱して透明ドープにする。上層には水相があっても、このドープをオートクレーブに接続し90℃に保温した濾過機、濾過機に接続した圧力調整可能な受器を備えた装置により透明ドープのみを濾過精製する。得られるドープからはNaイオンは検出されない。

【0020】濾過に使用する濾材は、用いる有機溶剤によって悪影響を受けない材質であれば特に制限する必要はない。一般的には例えばポリプロピレン製の如きプラスチック繊維製、セルロース濾過板の如きセルロース製、ガラス繊維クロス製、ケイソー土板の如き無機物製、金属繊維クロスの如き金属製、又はこれらの組合せによる濾材を用いてもよい。濾材の目開きは、固化化した水溶性不純物が濾別できればよく、濾材の厚みとも関係するが、10μ以下が好ましい。また濾材の厚みは濾過圧に耐える厚み以上であればよい。

【0021】水溶性不純物の固形物による濾材の目詰まりを少なくするにはドープを1~2回水洗後上述の操作をすればよい。ドープ濃度は、経済速度で濾過できる濃度であればよく、塩化メチレンを用いた場合は10~40重量%が好ましい。

【0022】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に説明す *

$$\Delta E = \sqrt{(L - L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2}$$

【0026】

【参考例1】ビスフェノールAのアルカリ水溶液と塩化メチレン溶液存在下でホスゲンと常法により反応させポリカーボネートを重合した。反応終了後のドープ濃度は25重量%であり、ポリカーボネートの粘度平均分子量は25000であった。

【0027】このドープを塩化メチレンにて希釈して12重量%とし、60分間静置して水相とドープ相に分離した。得られた分離ドープ50リットル(含水率は0.5重量%)を100リットルの攪拌槽に入れ、イオン交換水15リットルを投入して30℃、300rpm回転で10分間攪拌混合した後、30分間静置し水相、ドープ相に分離した。

【0028】このドープ中には水分が0.5重量%、Naイオンがポリカーボネートに対して13.6ppm含有され、30℃で白濁していた(以下ドープAとする)。

【0029】

【実施例1】ドープA50リットルを覗窓を設けた70リットルのジャケット付き攪拌槽に入れジャケットに約

* する。なお、評価方法は次の通りである。(1) ドープ中のNaイオン量は、ドープ(濃度約12重量%)1600mlに純水100mlを入れ、約23℃でホモキサーにより10000rpmで2分間攪拌した後静置し、分離した水相をダイオネックス製イオンクロマトグラフィーで測定する。(2) ドープ中の水分は、全自動カルフィッシャー水分測定機[メトロム社製]により測定する。(3) 粘度平均分子量(M)は、ポリカーボネート0.7gを塩化メチレン100mlに20℃で溶解した溶液からオストワルド粘度計により比粘度(η_{sp})を測定し次式により計算する。

$$[\eta]_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 C$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times M^{0.83}$$

[ここでCは濃度で0.7、Kは定数で0.45である。]

【0024】(4) 耐熱性は、押出機により280℃でペレット化したものを3オンスの射出成形機により成形温度340℃で成形した見本板(2mm×50mm×90mm)の粘度平均分子量(M)及び色相(L値、a値、b値)と、シリンダー中で10分間滞留させた後に成形した見本板の粘度平均分子量(M)及び色相(L'値、a'値、b'値)を測定し、10分間滞留による粘度平均分子量の低下の度合(ΔM)及び変色の度合(ΔE)で示した。なお、色相は色差計[スガ試験機製]により測定し、 ΔE は下記式により算出する。

【0025】

【数1】

90℃の熱水を通してドープが透明になるまで39℃で塩化メチレンを留出(約8.6リットル)させて14.5重量%のポリカーボネードープ(含水率0.15重量%)を得た(以下ドープBとする)。

【0030】この39℃の透明ドープB40リットルをジャケットにて40℃に保温された約50リットルの容器に入れ、40℃に保温された濾過機[濾過板直径10cm、東洋濾紙製NA-12を装着]と連結し、ドープ温度が39℃以下にならないように温調し透明状態で濾過速度 3.8×10^{-4} m/secになるように窒素にて加圧濾過した。濾過後のドープは目視で透明でNaイオンは検出されなかった。このドープを30リットルのニーダーにより45℃の温水中で塩化メチレンを留出させてポリカーボネートの粒状物を得た。

【0031】この粒状物を脱水後熱風循環式乾燥機により140℃で10時間乾燥した後、ベント付き30mm押出機にてペレット化した。得られたペレットから見本板を成形し粘度平均分子量、耐熱性を評価し、結果を表1に示した。

【0032】

【比較例1】ドープA50リットルを濾過することなく、そのまま実施例1と同様にニーダーにて粒状物を得、実施例1と同様にして見本板を成形し、評価結果を表1に示した。

【0033】

【比較例2】実施例1で得たドープBを39℃から10℃まで冷却すると白濁した。このドープを濾過温度を10℃にする以外は実施例1と同様に濾過した。濾過後のドープは白濁しており、Naイオンはポリカーボネートに対して12.4ppm含有していた。このドープを用いて実施例1と同様にニーダーにて粒状物を得、実施例1と同様にして見本板を成形し、評価結果を表1に示した。

【0034】

【実施例2】ドープAを直径10cm、高さ27cmの所に溢流口を有するステンレス製カラムに、充分乾燥した乾*

* 燥用シリカ青ゲル（粒径2～3mm）2kgを充填し、ドープを室温（約23.4℃）にてカラム下部よりポンプにて注入して透明ドープ45リットルを得た。このドープを実施例1と同様に濾過した。濾過後のドープ中にNaイオンは検出されなかった。実施例1と同様にニーダーにて粒状物を得、実施例1と同様にして見本板を成形し、評価結果を表1に示した。

【0035】

【比較例3】実施例2のシリカゲル処理透明ドープ45リットルを濾過することなく、そのまま実施例1と同様にニーダーにて粒状物を得、実施例1と同様にして見本板を成形し、評価結果を表1に示した。表1中の「PC中Naイオン量」は「ポリカーボネート中のNaイオンの量」の意味である。

【0036】

【表1】

	PC中Na イオン量 (PPM)	ペレットの 粘度平均分子 量	留滞前の見 本板の粘度 平均分子量	留滞後の見 本板の粘度 平均分子量	耐熱性	
					ΔM	ΔE
実施例1	検出されず	25000	25000	24900	100	0.07
比較例1	13.6	25000	24400	23200	1200	0.31
比較例2	12.4	25000	24600	23500	1100	0.28
実施例2	検出されず	25000	25000	24900	100	0.07
比較例3	12.9	25000	24500	23300	1200	0.30

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、ドープを効率よく、経済的に且つ簡単な装置、操作で安定して精製でき、得ら※

※れるポリカーボネートは安定した高品質であり、一般用途は勿論のこと光学用途にも好適であって、その奏する効果は格別なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 岡山 博樹

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MAEDA, Sumihiro
Teijin Limited, Intellectual
Property Center
1-1, Uchisaiwaicho 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0011
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 20 décembre 2001 (20.12.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference T-399	
International application No. PCT/JP00/02418	International filing date (day/month/year) 13 avril 2000 (13.04.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address SASAKI, Katsushi Teijin Limited, Iwakuni Research Center 2-1, Hinode-cho Iwakuni-shi, Yamaguchi 740-0014 Japan (Applicant for all designated States except US)	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address SASAKI, Katsushi Teijin Limited, Iwakuni Research Center 2-1, Hinode-cho Iwakuni-shi, Yamaguchi 740-0014 Japan (Applicant for US, inventor for all designated States)	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☒ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Y. KUWAHARA
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl⁷ C08G64/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁷ C08G64/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-104747, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 22 April, 1997 (22.04.97), page 2, left column, lines 2 to 12 (Family: none)	1-21
A	JP, 5-186583, A (Teijin Chem. Ltd.), 27 July, 1993 (27.07.93), page 2, left column, lines 2 to 7 (Family: none)	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 July, 2000 (10.07.00)

Date of mailing of the international search report
18 July, 2000 (18.07.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

04/06/2003

15:19

CARPMAELS RANSFORD → 0081333568826

NO. 974

Q67632



P.B.5816 - Patentaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
☎ +31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

Europäisches
Patentamt

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-
abteilung

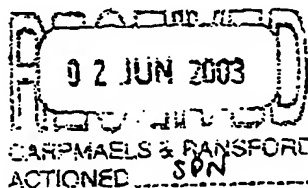
European
Patent Office

Branch at
The Hague
Search
division

Office européen
des brevets

Département a
La Haye
Division de la
recherche

Hallybone, Huw George
Carpmaels and Ransford,
43 Bloomsbury Square
London WC1A 2RA
GRANDE BRETAGNE



Datum/Date

30.05.03

Zeichen/Ref./Ref.

P029034EP

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°.

00915513.6-2102-JP0002418

Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire

TEIJIN LIMITED

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.





European Patent
Office

**SUPPLEMENTARY
EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number
EP 00 91 5513

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
✓ Y	EP 0 806 281 A (HOECHST DIAFOIL GMBH) 12 November 1997 (1997-11-12) * column 5, line 15 - line 57; claims 1-16 * ----	1-21	C08G64/40 B29C47/68 B01D29/41
✓ Y	EP 0 615 996 A (GE PLASTICS JAPAN LTD) 21 September 1994 (1994-09-21) * claims 1-9; table I * ----	1-21	
✓ A	EP 0 163 742 A (MURAKAMI KEIICHI) 11 December 1985 (1985-12-11) ----		
✓ A	EP 0 220 324 A (SMC CORP) 6 May 1987 (1987-05-06) -----		
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
			C08G B29C B01D B29B
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 8 May 2003	Examiner Decocker, L
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons ----- & : member of the same patent family, corresponding document	

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 00 91 5513

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

08-05-2003

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0806281	A	12-11-1997	DE	19618090 A1	13-11-1997
			DE	59701427 D1	18-05-2000
			EP	0806281 A1	12-11-1997
			JP	10102313 A	21-04-1998
			US	5916443 A	29-06-1999
EP 0615996	A	21-09-1994	JP	3103652 B2	30-10-2000
			JP	5239334 A	17-09-1993
			EP	0615996 A1	21-09-1994
			US	5364926 A	15-11-1994
			US	5502153 A	26-03-1996
EP 0163742	A	11-12-1985	EP	0163742 A1	11-12-1985
			WO	8502553 A1	20-06-1985
EP 0220324	A	06-05-1987	DE	3688119 D1	29-04-1993
			DE	3688119 T2	05-08-1993
			EP	0220324 A1	06-05-1987
			WO	8606317 A1	06-11-1986
			KR	9007879 Y1	25-08-1990
			US	4793928 A	27-12-1988